

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 15 February 2001 (15.02.01) | |
| International application No. PCT/JP00/04084 | Applicant's or agent's file reference GH1213-PCT |
| International filing date (day/month/year) 22 June 2000 (22.06.00) | Priority date (day/month/year) 23 June 1999 (23.06.99) |
| Applicant OHNO, Kazushige et al | |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

28 December 2000 (28.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

| | |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer Antonia Muller |
| Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000)

PCT

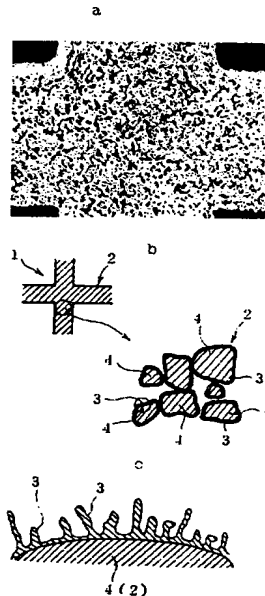
(10) 国際公開番号
WO 00/78451 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 27/224, 32/00, (72) 発明者; および
B01D 53/94, C04B 41/85 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野一茂
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04084 (OHNO, Kazushige) [JP/JP], 小森照夫 (KOMORI,
(22) 国際出願日: 2000 年 6 月 22 日 (22.06.2000) Teruo) [JP/JP]; 〒501-0601 岐阜県揖斐郡揖斐川町
(25) 国際出願の言語: 日本語 北方 1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP), 長谷川章
(26) 国際公開の言語: 日本語 (HASEGAWA, Akira) [JP/JP]; 〒039-1104 青森県八
戸市大字田面木字上野平 16-1 上野平宿舎 404 号
(30) 優先権データ: Aomori (JP), 角田範義 (KAKUTA, Noriyoshi) [JP/JP];
特願平 11/177503 1999 年 6 月 23 日 (23.06.1999) JP 〒441-8105 愛知県豊橋市北山町字東浦 2-1 高師住宅
特願平 11/280072 1999 年 9 月 30 日 (30.09.1999) JP 4-302 Aichi (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデ (74) 代理人: 小川順三, 外 (OGAWA, Junzo et al.); 〒
ン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒503-0917 104-0061 東京都中央区銀座 2 丁目 8 番 9 号 木挽館銀座
岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP). ビル Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): US.

[続葉有]

(54) Title: CARRIER FOR CATALYST AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称: 触媒担体およびその製造方法



(57) Abstract: A silicon-containing ceramic carrier for a catalyst, characterized in that the surface of each particle thereof is coated with an alumina thin film. The carrier is prepared by a method comprising providing a carrier having an oxide film of a silicide, immersing the carrier into a solution of an aluminum-containing metal compound, heating the resulting mixture followed by drying, burning preliminarily the dried product, then subjecting the burned product to a treatment of immersing into a hot water, and burning the treated product. The carrier for a catalyst has an alumina thin film formed thereon, and also has a large pore diameter, a great porosity and a decreased pressure loss.

[続葉有]

WO 00/78451 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

気孔径、気孔率が大きく、圧力損失の小さい触媒担体を提供することを目的とする。

その触媒担体は、けい素含有セラミック担体中の各粒子毎の表面が、アルミナ薄膜にて被覆されていることを特徴とするものであって、表面にけい化合物の酸化膜を有する担体を、アルミニウム含有金属化合物の溶液中に浸漬し、加熱乾燥し、さらに焼成したのち熱水中に浸漬処理し、その後、本焼成することによって製造する。

明 細 書

触媒担体およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、排気ガス浄化用触媒担体とその製造方法に関し、詳しくは排気ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)の酸化除去ならびに、窒素酸化物(NO_x)の還元除去を効率よく行うことができる他、圧力損失が小さく、かつディーゼルバティキュレーットの捕集効率の高い触媒担体について提案する。

10

背景技術

従来、自動車の排気ガス浄化用触媒担体、例えば、ディーゼルエンジンの排気ガスを浄化する触媒担体としては、図1(a),(b)に示すようなものがある。これらの触媒担体は、排気ガス通路となる各セル101を、耐熱性および熱伝導性に優れた多孔質炭化けい素焼結体にてハニカム状に形成し、かつそれらのセル101を交互に目封じしたハニカム形フィルタ100が代表的である。そして、この種のハニカム形フィルタ100は、ディーゼルエンジンの排気側に接続し、このフィルタ内に堆積したPM(粒子状物質)やHC、CO等を酸化分解して除去する構造になっている。

15

20

このような触媒用担体としては、例えばコージェライトなどをハニカム状に成形した耐熱性担体の濾過壁(セル壁)102の表面に、 γ -アルミナからなる担持層を形成し、さらにその担持層にPt, Pd, Rhなどの貴金属触媒を担持させたものがよく知られている。例えば、特開平5-68892号公報に開示されている触媒担体は、 γ -アルミナに無機質バインダを添加して混合・粉碎して得た微粉末をスラリーとし、このスラリーをコーディエライト製ハニカムフィルタの表面(壁面)に均一に吹き付けて被覆した、いわゆるウォッシュコートしてアルミナ層103を形成したものである。

25

この従来技術、即ちウォッシュコートされた前記アルミナ層103（ウォッシュコートアルミナ層）は、図2(a)に示すように、濾過壁102の壁面を均一に覆う薄膜で形造られ、図2(b)部分拡大図のような細孔構造を有している。このような細孔構造における孔径は、20～500 オングストロームの大きさが主体であり、通常、 $50\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有している。また、このアルミナ層103は、表面に貴金属等の触媒を分散支持する触媒担持層となることから、表面積が大きくなければならないし、ある程度の厚み（50～100 μm 程度）も必要である。

しかしながら、ウォッシュコートしたアルミナ層103というのは、気孔径、気孔率が小さく、通気する際の抵抗が大きいため、アルミナ層をもたない担体に比べると、著しく圧力損失が増加するといった問題があった。

さらに、ウォッシュコートしたアルミナ層103は、単に、濾過壁102である担体表面に万遍なくコートされているだけなので、密着性が悪い。そのために、排気ガスを浄化後に堆積した灰分（アッシュ）を洗浄する際に、そのアルミナ層103が簡単に剥離するおそれがあった。また、前述したように、該ウォッシュコートしたアルミナ層103は、細孔構造ではあるが、孔径が20～500 オングストロームと小さく、高温に長時間さらされると焼結が進行し、 α 相に相転移して表面積が低下するため、耐熱性に劣るという問題もあった。さらには、表面積も小さいことから、アルミナ上に担持した貴金属粒子間の距離が小さく、そのために焼結が進行した場合にはますます表面積の低下を招き、触媒作用そのものの低下を招くという問題があった。

以上の説明から明らかなように、触媒担体の重要な特性としては、担体表面、とくにその表面を覆うアルミナ層の表面を、長時間にわたって高温のままに維持することが重要である。

そこで、本発明の目的は、表面にアルミナ薄膜が形成されているにもかかわらず、気孔径、気孔率が大きく圧力損失の小さい触媒担体およびその製造方法を提案することにある。

本発明の他の目的は、触媒担持層であるアルミナ層の表面積が大きく、耐熱性に優れた触媒担体およびその製造方法を提案することにある。

発明の開示

5 上記課題解決の手段として本発明は、炭化けい素や窒化けい素のようなけい素含有セラミック担体中の各粒子単位毎に、その表面をアルミナの薄膜にて被覆したことを特徴とする触媒担体を採用する。

10 前記けい素含有セラミック担体は、炭化けい素、窒化けい素の如き非酸化物系セラミックス、またはサイアロン、ムライト、コーディエライトの如き酸化物系セラミックスを含むけい化合物の担体にて構成したものが好ましい。

 前記けい素含有セラミック担体は、多孔質体、ファイバー成形体あるいはペレット成形体のいずれかであることを特徴とし、好ましくはハニカム状多孔質炭化けい素焼結体にて形成され、とくに表面に SiO_2 層を有し、かつ担体中に占めるその量が0.001 ~20wt%であるものが好ましい実施の形態である。

15 また、本発明において、セラミック担体中の各粒子表面を覆う前記アルミナ薄膜は、ミクロ断面形状が、直径：2~50nm、長さ：20~300nm で、全長／直径の比が5~100 の形状を有する小繊維が林立した植毛構造を呈し、比表面積が50~300 m^2/g であること、そして、このアルミナ薄膜は、担体に対し、アルミナ量で0.1 ~15wt%の割合いであることが好ましい実施形態である。

20 前記触媒担体は、けい素含有セラミック担体の表面に、下記の(a) ~ (e) 工程を経てアルミナ薄膜を形成することによって製造することができる。

(a) 溶液含浸工程：上記担体をアルミニウム含有金属化合物の溶液中に浸漬する。

(b) 乾燥工程：上記担体を加熱，乾燥する。

25 (c) 仮焼成工程：上記担体を300 ~500 °C以上の温度に加熱焼成することにより、アモルファスアルミナ薄膜を形成する。

(d) 熱処理工程：上記担体を100 °Cの熱水中に浸漬処理したのち乾燥する。

(e) 本焼成工程： 500～1200℃にて本焼成する。

また、本発明の他の製造方法は、けい素含有セラミック担体の表面に、下記の(a)～(f)工程を経てアルミナ薄膜を形成することを特徴とする。即ち、

5 (a) 予備処理工程：上記けい化物セラミック担体を1000℃～1500℃の温度に加熱してけい化物の酸化膜を形成する。

(b) 溶液含浸工程：上記担体をアルミニウム含有金属化合物の溶液中に浸漬する。

(c) 乾燥工程：上記担体を加熱，乾燥する。

10 (d) 仮焼成工程：上記担体を300 ～500 ℃以上の温度に加熱，焼成することにより、アモルファスアルミナ薄膜を形成する。

(e) 熱処理工程：上記担体を100 ℃の熱水中に浸漬処理したのち乾燥する。

(f) 本焼成工程：500 ～1200℃にて本焼成する。

15 なお、上記各製造方法において、けい素含有セラミック担体の成分組成、構造、特性については、上述したとおりのものであり、また、各セラミック粒子表面を覆うアルミナ薄膜も上述したものと同一である。

図面の簡単な説明

第1図は、代表的な触媒担体の略線図である。

20 第2図は、従来のウォッシュコートアルミナ層の概念図である。

第3図(a)は、濾過壁の拡大写真、(b)は、その概念図、(c)は、アルミナ薄膜の断面図である。

第4図は、圧力損失特性の説明図である。

第5図は、触媒担体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

25 第6図は、実施例における圧力損失特性の説明図である。

第7図は、実施例におけるアルミナコートの耐熱性の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明にかかる触媒担体 1 は、炭化けい素を好適例とする多孔質なけい素含有セラミック焼結体（以下、単に「多孔質SiC 焼結体」という。もちろん、これに限られるものではない）にて濾過壁 2 を形造り、その濾過壁 2 の表面、と
5 くに各SiC 粒子表面それぞれに、触媒担持層となるアルミナ薄膜 3 を所定の厚みで被覆し、このアルミナ薄膜 3 上にPtやPdを担持させて用いるものである。

本発明において用いられる前記触媒担体としては、炭化けい素粉末の他、窒化けい素、粉末のような酸化物系セラミック、またはサイアロンやムライト、コーディエライトなどのような酸化物系に属するけい素含有セラミックスの粉
10 末に、有機バインダ、潤滑剤、可塑剤および水を配合して混練し、押出し成形したのち焼結したものをを用いることができる。このようにして、図 1 に示すような、ウォールフローハニカム型フィルタが形成される。

以下、けい素含有セラミック担体として、SiC焼結体を用いた例について説明する。
15

この触媒担体（フィルタ） 1 は、複数の貫通孔（セル）がその軸線方向に沿って規則的に形成された断面略正方形状をなすSiC 焼結体で構成されている。前記セルは、濾過壁 2（以下、“セル壁”という）によって互いに隔てられており、各セルの開口部は一方の端面側においては封止体104 により封止されて
20 おり、該当するセルの他方の端面は開放され、全体としては各端面とも解放部と封止部とがそれぞれ市松模様状を呈する構造になっている。そして、該SiC 焼結体からなる担体（フィルタ） 1 には、断面四角形状をした多数のセル101 が形成されている。言い換えると、これらのフィルタはハニカム構造を備えている。

25 なお、前記セル101 の密度は200 個／平方インチ前後である。即ち、多数あるセル101 のうち、約半数のものは上流側端面において開口し、残りのものは下流側端面において開口しており、各セル101 を隔てるセル壁 2 の厚さは0.4mm

m 前後に設定されている。

このように、SiC 焼結体からなる触媒担体は、図 3 (a) に示すような多孔質のセル壁 2 によって仕切られた構造の、いわゆるウォールフロー形のものであって、その多孔質セル壁 2 の気孔は、水銀圧入法によって測定された気孔径の
5 平均値で $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ の範囲内にあり、その気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布における標準偏差の値が 0.20 以下であるものが好適である。

セル壁 2 がこの程度の気孔径を有すると、微細なパティキュレートの捕集にも好適である。即ち、セル壁 2 の平均気孔径を上記範囲内に設定することで、ディーゼルパティキュレートを確実に捕集することができる。一方、このセル
10 壁 2 の気孔径の平均値が $5\mu\text{m}$ 未満だと、排気ガスが内壁を通過する際の圧力損失が極端に大きくなり、エンジンの停止を引き起こしかねない。また、気孔径の平均値が $15\mu\text{m}$ を超えると、微細なパティキュレートを効率よく捕集することができなくなる。

このような触媒担体の製造は、例えば、原料として、 $10\mu\text{m}$ 程度の平均粒子
15 径を有する炭化けい素粉末 70 重量部に、 $0.5\mu\text{m}$ 程度の平均粒子径を有する炭化けい素粉末約 30 重量部、バインダーとしてのメチルセルロースをセラミック粉末 100 重量部に対して約 6 重量部、その他、有機溶媒および水からなる分散媒液をセラミック粉末 100 重量部に対して約 25 重量部を配合したものを原料とする。この配合物を混練した後、押し出し成形によってハニカム状に成形する。
20 その後、前記セル 101 の一部を市松模様状に封止する。次いで、その成形体を乾燥脱脂した後、不活性雰囲気下にて 2200°C 、4 時間にわたって焼成をすることにより、所望の触媒担体とする。

本発明において、最も特徴的な構成は、上記触媒担体 1 の内壁、即ちセル壁
25 2 の表面をアルミナ薄膜で被覆することにある。もっと正確に言うと、該セル壁 2 を構成する SiC 焼結体の各粒子の表面を対象として、それぞれの粒子表面を個別に、アルミナの薄膜にて被覆することにある。

図2(b)は、前記セル壁102の表面に一樣に、ウォッシュコート法によってアルミナ層103を被覆形成した従来技術を示すものである。一方、図3(b), (c)は、本発明を説明する図であって、セル壁2を構成する各SiC粒子4……のそれぞれの表面に、個別にアルミナ薄膜3が被覆された状態のものである。

5 このように、本発明に特有の触媒を担持する膜は、単に従来のように、排気ガスの濾過壁である前記セル壁2の表面をアルミナ層103で均一に被覆するのではなく、このセル壁2を構成している各SiC粒子4の表面を、個別にアルミナ薄膜3にて被覆したものである。それ故に、本発明については、セル壁2自体の気孔を完全に塞ぐようなことがなく、被覆前に近い状態に維持することが
10 できるから、従来のアルミナ層103に比べると圧力損失が著しく小さい。しかも、耐熱性に優れるだけでなく、アルミナ薄膜3が各SiC粒子自体を個別に被覆しているので、例えば、洗浄に当たって該薄膜がセル壁から剥落するようなことがなく、従って、耐洗浄性にも優れたものになる。

15 そこで以下に、本発明にかかる触媒担体の圧力損失特性、耐熱性、耐洗浄性について説明する。

圧力損失特性について

一般に、濾過壁である前記セル壁を排ガスが通過するときの圧力損失特性は、次のように考えられる。即ち、触媒担体で構成される前記触媒担体（フィルタ）
20 をディーゼル排気ガスが通過するときの圧力損失は、図4のように示すことができる。この場合、抵抗 ΔP_1 、 ΔP_2 、 ΔP_3 はそれぞれフィルタのセル構造に依存するものであって、ディーゼルパティキュレートの堆積など時間経過によらない一定の値 $\Delta p_i = (\Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3)$ であり、初期圧力損失という。また、 ΔP_4 は堆積したディーゼルパティキュレートを通過するときの抵抗であり、初期圧力損失の2～3倍以上の値となる。
25

14/200のセル構造をもつ担体の表面積は、 $8.931\text{cm}^2/\text{cm}^3$ であり、この担体の密度は $0.675\text{g}/\text{cm}^3$ であるので、セル壁2の表面積は $0.0013\text{m}^2/\text{g}$ となる。一方、

セル壁 2 内の細孔表面積は、水銀ポロシメーターの測定によると $0.12\text{m}^2/\text{g}$ であり、約 100 倍の表面積をもつ。このことは、同じ重量のアルミナをセル壁表面に被覆する場合、単にセル壁の表面を均一に覆うように被覆するよりも、このセル壁を構成している各粒子の表面を個別に被覆した方が、アルミナの厚みを
5 1/100 にすることができることを示している。

即ち、ウォッシュコートのような従来技術の下でアルミナ薄膜を形成する場合、触媒の活性に必要な 3 wt% 程度のアルミナを被覆するには、アルミナ層の厚みは $50\mu\text{m}$ が必要である。このときの圧力損失は、セル壁内を通過する抵抗 ΔP_3 に加え、そのアルミナ層を通過するための抵抗もプラスされるので、開口はさらに小さくなり、 ΔP_1 が大きくなる。そのため、アルミナコートをしていないフィルタに比較すると圧力損失が著しく大きくなり、その傾向は、フィルタにパーティキュレートが堆積した場合に、より一層顕著なものになる。

この点、本発明の場合、触媒の活性に必要な 3 wt% 程度のアルミナをコートするには、セル壁を構成する SiC 各粒子表面に形成するアルミナコート層の厚みは最大でも $0.5\mu\text{m}$ 程度である。このときの圧力損失の増加は、セル壁内を通過する抵抗 ΔP_3 をわずかに増加させるが、その他の圧力損失は実質的に無視できるので、ウォッシュコートアルミナ層に比べると、圧力損失特性は飛躍的に向上する。

次に、耐熱性については、一般に、アルミナは高い比表面積を有し、触媒を担持する膜として好適である。とくに、より高温で安定に作動する耐熱性の高い触媒の開発が望まれている現在、それに伴って、アルミナ製の担持膜についても、より高い耐熱性が要求されている。

この点について本発明においては、アルミナの耐熱性を向上させるべく、各アルミナ粒子の形状を小繊維状にする。このことにより、各アルミナ粒子どうしの接点を減らすことができ、焼結速度の低下を通じて粒成長を抑制し、もって比表面積を大きくする方法を採用する。

即ち、本発明にかかるアルミナ薄膜は、ミクロ断面形状が各アルミナ粒子が小繊維状か林立した植毛構造を呈しており、それ故に、互いに隣接するアルミナ小繊維の互いの接触点が減少するために、耐熱性が著しく向上するのである。

5 しかも、本発明の場合、SiC やこのSiC の表層に存在するSiO₂から、Siが熱処理時に供給され、物質移動経路を遮断する作用を担うことから耐熱性が向上する。発明者らの研究によれば、故意にSiC を高温で処理して酸化膜を形成させると、耐熱性がさらに向上することがわかっている。

10 次に、耐洗浄性について説明する。

セル壁表面に堆積したパティキュレートの主体はカーボンであり、これは、燃焼などの方法により酸化除去できる。ところが、燃焼後も灰分として残る物質がある。それは、エンジンオイル中に中和剤あるいは、潤滑剤などの役割を付与するために添加してあるCa, Mg, Znなどの化合物が酸化されたり、硫酸塩
15 になったりした灰分と、燃料中にCeO₂やCuO などのカーボン燃焼のために予め混入してある触媒が、フィルタの表面にパティキュレートと一緒に堆積した灰分とがある。これらの灰分は、車両の長時間走行に伴って堆積していき、フィルターの圧力損失を増加させていくので、高圧水などによる洗浄が必要である。このとき、30Kg/cm²以上の圧力で洗浄すると灰分が完全に除去できることがわ
20 かっている。

この点に関し、セル壁表面にウォッシュコートによって形成したアルミナ均一膜の場合、セル壁表面全体に物理吸着による厚いコート層があるため、上記洗浄により殆どが剥離してしまう。

これに対し、本発明では、アルミナが各SiC 粒子毎のその表面に薄く被覆さ
25 れており、しかも、SiC よりSiが供給されて化学的な結合を起こすことから、粒子個々と密着しているために密着性が高く、それ故に洗浄に対する抵抗が高く、被膜としての耐久性も強力である。

図5は、SiC 粒子表面に、本発明に従って、アルミナ薄膜を被覆した電子顕微鏡写真 (×10K)、 (×30K)と、セル壁表面に従来技術に従ってアルミナの膜を被覆したときの電子顕微鏡写真 (×10K)、 (×30K)を比較したものであるが、本発明の場合、各SiC 粒子表面に針状 (小繊維状) のアルミナが林立して、あ

5 たかも図3(c) に示すような植毛構造を呈していることが明らかに見てとれる。

本発明において求められているかかるアルミナ薄膜の構造、即ち、各SiC 等の各粒子の表面を被覆することによって形成されたアルミナ薄膜の結晶構造は、 γ - Al_2O_3 、 δ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 の少なくとも1つが含まれ、アルミナ薄膜を構成する小繊維突起状アルミナの直径は、2~50nmであり、長さが20~30

10 0nm で全長/直径の比が5~50の形状を有するものである。そして、この薄膜の厚みは0.5 μm 以下で、アルミナの比表面積は、50~300 m^2/g であることが好ましい。ここで言うアルミナ薄膜の厚みとは、SiC 粒子表面から小繊維突起状のアルミナのSiC 粒子表面からの最遠部までの距離の平均である。なお、アルミナの直径は5~20 nm が望ましく、アスペクト比 (全長/直径の比) は、

15 10~30が望ましい。

上記小繊維突起状アルミナ薄膜の特性を上記のように限定する理由は、小繊維突起状アルミナの長さは20nmよりも小さいと表面積を確保することがむずかしくなり、一方、300 nmよりも大きいと構造的にもろくなるからである。また、直径については、これが2 nmより小さいと貴金属などの触媒の大きさと同等以下となり、担持層として機能しなくなり、一方、50nmより大きくなると望ましい

20 い大きさの比表面積の確保が難しくなるからである。また、アスペクト比については、この比が5より小さいと必要な比表面積を確保することが難しく、一方、50より大きくなると構造的にもろくなり、洗浄作業などにより小繊維状突起が折れる場合が生じるからである。

また、アルミナ薄膜の比表面積について、上記のように限定する理由は、50 m^2/g より小さいと小繊維突起状アルミナのシンタリングが過剰に進むため耐久性が劣る。一方、比表面積が300 m^2/g より大きくなると小繊維突起状アルミナ

25

が微細になりすぎることを意味し、いわゆる担持層として機能しなくなるか、構造的にもろくなる。なお、好ましい比表面積は $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。

次に、本発明の触媒担体において、担持膜であるアルミナ薄膜の量は、アルミナ比率で $0.5 \sim 15\text{wt}\%$ が好ましい。この理由は、 $0.5 \text{ wt}\%$ より小さいと耐熱性向上効果が小さく、一方 $15\text{wt}\%$ より大きいと圧力損失が増大し、フィルタ機能が低下するからである。より好ましくは $1 \sim 4 \text{ wt}\%$ である。

また、本発明の触媒担体において、担体すなわち、多孔質炭化けい素の場合のけい素含有量は、 $0.01 \sim 10\text{wt}\%$ とすることが好ましい。この理由は、けい素の含有量が $0.01\text{wt}\%$ より小さいとSi供給能力が不足して耐熱性向上効果が少なく、一方、けい素の含有量が $10\text{wt}\%$ より多いと、ハニカムフィルタの強度が低下するからである。このけい素の含有量は、他のけい素含有セラミックスについても同様の理由で $0.01 \sim 10\text{wt}\%$ とすることが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 5 \text{ wt}\%$ 、さらに好ましくは $0.01 \sim 2 \text{ wt}\%$ である。

次に、上記触媒担体の製造方法について説明する。

本発明にかかる製造方法の特徴は、触媒担体に、ゾルーゲル法によってアルミナ薄膜を形成すること、特にセル壁を形成するSiC等の各セラミック粒子の表面に対し、アルミナ薄膜をそれぞれ個別に被覆し、そして仮焼成の後に、熱水処理工程を経ることにより、前記アルミナ薄膜のミクロ断面構造をアルミナの小繊維が林立したような植毛構造を呈する薄膜に変成させる点にある。

以下に各工程について詳しく説明する。

a. 予備処理工程

この工程は、SiC等のけい素含有セラミック粒子各々の表面に、アルミナとの化学的な結合を助成するためのSi量を提供するべく酸化させるため、 $800 \sim 1600^\circ\text{C}$ に $5 \sim 100$ 時間加熱する処理である。もちろん、上記セラミック粒子の表面に十分な酸化膜があれば、この工程は省略が可能である。例えば、SiC焼結

体はそもそも、0.8 wt%程度の SiO_2 を含んでいる。これらは、 SiC の表面や粒界に存在しており、その SiC が供給されることが容易に推測される。さらに、耐熱性を向上させるべく、 SiO_2 を増加する意味もあり、この場合、酸化雰囲気
5 5 800 ~ 1600°Cで5 ~ 100 時間、加熱することが望ましい。これは、800 °C未
満だと、酸化反応が起こり難く、一方1600°Cを越えると酸化反応が進みすぎて、
フィルタの強度低下を招くからである。推奨条件は1000~1500°C、5 ~ 20hrで
ある。それは、この条件であれば、 Si を供給するのに十分な SiO_2 を表面に形成
することができ、かつ、フィルタの気孔率、気孔径を殆ど変化させないので、
圧力損失特性を損なうことがないからである。

10 b. 溶液含浸工程

この工程は、セル壁を構成する各セラミック粒子の表面にそれぞれ、アルミ
ニウム含有金属化合物の溶液をゾルゲル法により含浸させることにより、ア
ルミナの薄膜を被覆するための処理である。

上記のアルミニウム含有金属化合物の溶液を調整するに当たって、出発金属
15 化合物としては、金属無機化合物と金属有機化合物とがある。金属無機化合物
としては、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlCl_3 、 AlOCl 、 AlPO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlPO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al などが用いられる。なかでも特に、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ や AlCl_3 は、アルコール、水などの溶媒に溶解しやすく扱い易いので好適である。

金属有機化合物の例としては、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、
20 金属カルボキシレートがある。具体例としては $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_3$ などがある。

溶媒としては、水、アルコール、ジオール、多価アルコール、エチレングリ
コール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレンなどから上記の
金属化合物の溶解を考慮し少なくとも1つ以上を混合して使う。

25 また、溶液を作成するときの触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ
酸を加えることもある。さらに、アルミナの耐熱性を向上させるために Li 、 K 、
 Ca 、 Sr 、 Ba 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Si 、 Zr の単体および化合物を出発原料に添加するこ

とは有効である。

本発明では推奨金属化合物として、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ をあげることができる。その理由は、比較的低温で溶媒に溶解し、原料溶液を作製することが可能だからである。また、溶媒として1, 3ブタンジオールを推奨する。推奨の第一の理由は、
5 粘度が適当であり、ゲル状態でSiC粒子上に適当な厚みのゲル膜をつけることが可能だからである。第2の理由は、この溶媒は、溶液中で金属アルコキシドを形成するので酸素・金属・酸素の結合からなる金属酸化物重合体、すなわち金属酸化物ゲルの前駆体を形成することができるからである。

10 かかる $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の量は、10～50wt%であることが望ましい。10wt%未満だと触媒の活性を長時間維持するだけの表面積をもつアルミナ量を担持することができず、一方、45wt%より多いと溶解時に発熱量が多くゲル化しやすくなるからである。

15 なお、アルミニウム含有金属化合物の含浸溶液を作製するときの温度は、50～130℃が望ましい。50℃未満だと溶質の溶解度が低いからであり、一方130℃より高いと反応が急激に進行しゲル化に至るため、塗布溶液として使用できないからである。攪拌時間は1～9時間が望ましい。この理由は、前記範囲内では溶液の粘度が安定しているからである。

20 上記のように調整した金属化合物溶液は、セル壁内の各セラミック粒子間の間隙である総ての気孔内に溶液を行き渡らせるため、例えば、容器内に触媒担体（フィルタ）を入れて前記金属化合物溶液を満たして脱気する方法や、フィルタの一方から該溶液を流し込み、他方より脱気する方法等を採用するとよい。この場合、脱気する装置としては、アスピレータの他に真空ポンプ等を用いるとよい。即ち、セル壁内の気孔中の空気を抜き、各セラミック粒子の表面に上
25 記金属化合物の溶液をまんべんなくゆきわたらせることにある。

c. 乾燥工程

この工程は、 NO_2 などの揮発成分を蒸発除去し、溶液をゲル化して各セラミ

ック粒子の表面に付着させると同時に、余分の溶液を除去する処理であって、120 ~170 °C×2 hr程度の加熱を行う。それは、加熱温度が120 °Cよりも低いと揮発成分が蒸発し難く、一方170 °Cよりも高いゲル化した膜厚が不均一になる。

d. 仮焼成工程

5 この工程は、残留成分を除去して、アモルファスアルミナを形成するための仮焼成の処理であり、300 ~500 °Cの温度に加熱することが望ましい。仮焼成の温度が300 °Cより低いと残留有機物を除去し難く、一方500 °Cより高いとAl₂O₃が結晶化し、この後の熱水処理により小繊維突起状のペーマイトが形成できなくなるからである。

10 e. 熱水処理工程

 この工程は、所期したアルミナ薄膜の構造を形造るための処理を行うものである。この処理において、仮焼成した触媒担体を水中へ浸漬すると、その直後にアモルファスアルミナ薄膜表面の粒子が解膠作用を受けてゾル状態で溶液中に放出され、また水和によって生じたペーマイト粒子が小繊維状突起となって凝縮し、解膠に対して安定な状態になる。

15 即ち、この熱水処理により、各セラミック粒子の表面に個別に付着し薄膜状を呈するアルミナ薄膜は、小繊維状（針状粒子）となって林立し、いわゆる植毛構造を呈して粗い表面の薄膜となる。それ故に高い比表面積の薄膜となる。一般に、アルミナの焼結は表面拡散が主で進行し、 α -アルミナに相転移する
20 ときに急激に比表面積が減少する。しかし、前記アルミナ粒子にシリカが取り込まれると、このシリカが熱処理過程においてアルミナの空孔サイトを埋め、あるいは針状粒子表面に移動して表面拡散や粒子間の焼結を抑制すると考えられる。したがって、担体の焼結初期には、針状粒子間の接触点からの焼結による粘性流動機構が支配的であるが、後期ではシリカが針状粒子間の物質移動経路を遮断するために α -アルミナへの転移が阻害され、それ以上の焼結が進行
25 せずに高い比表面積を維持するものと考えられる。

 上記熱水処理の温度は50~100 °Cが望ましい。50°Cより低いとアモルファス

アルミナ薄膜の水和が進行せず、小繊維突起状のベーマイトを形成しないからである。一方、100 °Cより高いと水が蒸発し、工程を長時間維持しがたい。処理時間については1時間以上が望ましい。1時間より短いとアモルファスアルミナの水和や不十分になるからである。

5 f. 本焼成工程

この工程は、水和によって生じたベーマイトを膜水させてアルミナ結晶とするための処理を行う。好ましい本焼成の温度は500 ~1000°Cで、5 ~20hrの処理を行う。この温度が500 °Cより低いと結晶化が進まないからであり、一方、1000°Cよりも高いと、焼結が進行しすぎて、表面積が低下する傾向にあるからである。

実施例

表1に示す条件の下に製造した触媒担体（発明例1，2、比較例1）を、ディーゼル車の排ガス浄装置におけるパティキュレートフィルタ（OPF）に取付けて浄化試験を行った。この試験における圧力損失特性、耐熱性、洗浄耐性について調査した。その調査結果を同表の中に示すと共に図4、図5として示した。

【表 1】

| | | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 |
|-----------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| | ハニカム担体 | SiC フィルタ | SiC フィルタ | SiC フィルタ |
| | アルミナ担体コート | 含浸 | 含浸 | ウッシュコート |
| | フィルタ前処理 | 無し | 1100℃ 20hr | 無し |
| | SiO ₂ 量 (Si 量) | 0.2 wt% (0.11wt%) | 3 wt% (1.0 wt%) | 0.2 wt% (0.11wt%) |
| | Al ₂ O ₃ 量 | 3.2 wt% | 3.0 wt% | 3.1 wt% |
| アルミナ 薄ナ 膜 | 直径 | 10 nm | 6 nm | — |
| | 長さ | 150 nm | 120 nm | — |
| | 全長／直径 | 15 | 20 | — |
| | 圧力損失特性 | 図 6 | | |
| | 耐熱性 | 図 7 | | |
| | 洗浄耐性 | 70Kg/cm ² で 剥離無し | 80Kg/cm ² で 剥離無し | 10Kg/cm ² で 殆どが剥離した |

a. 図 6 に示すように、パティークュレート（浮遊粒子状物質：PM）が蓄積する前では本発明例はアルミナ薄膜がないときとほとんど同じ圧力損失特性を示し、蓄積後は比較例 1 に比べると、同じガスを流通させたときの圧力損失は著しく小さいことがわかった。

b. また図 7 に示すように、比較例 1 に比べると、本発明実施例 1，2 とも、同じ温度で熱処理したときのアルミナ比表面積の低下が小さく耐熱性に優れていることがわかった。

c. また、洗浄耐性については、本発明実施例 1，2 とも比較例よりも格段に大きいことが判明した。

なお、図 5 は、実施例 1 のフィルタのフル壁内粒子構造の電子顕微鏡写真（×10K，×30K）とアルミナコートのないものについて示すが、本発明のアルミナ薄膜の構造が小繊維が林立した植毛構造を示していることがわかる。

産業上の利用可能性

5 以上説明したように、本発明によれば、圧力損失が小さく、耐熱性に優れかつ洗淨耐性の良好な自動車の排ガス浄化用触媒担体の提供と、その有利な製造技術の確立を実現することができる。とくに、ディーゼルエンジンの排気ガスを浄化する触媒担体として好適である。

請 求 の 範 囲

1. けい素含有セラミック担体中の各粒子単位毎に、その表面をアルミナの薄膜にて被覆したことを特徴とする触媒担体。
- 5 2. 前記けい素含有セラミック担体は、炭化けい素、窒化けい素の如き非酸化物系セラミックス、またはサイアロン、ムライト、コーディエライトの如き酸化物系セラミックスを含むけい化合物の担体にて構成されたものであることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の触媒担体。
- 10 3. 前記けい素含有セラミック担体は、多孔質体、ファイバー成形体あるいはペレット成形体のいずれかであることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の触媒担体。
4. 前記けい素含有セラミック担体は、ハニカム状多孔質炭化けい素焼結体にて形成されていることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の触媒担体。
- 15 5. 前記けい素含有セラミック担体は、表面に SiO_2 層を有し、かつ担体中に占めるその SiO_2 の量が0.001 ~20wt%であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の触媒担体。
- 20 6. セラミック担体中の各粒子表面を覆う前記アルミナ薄膜は、マイクロ断面形状が、直径：2~50nm、長さ：20~300nm で、全長／直径の比が5~100 の形状を有する小繊維が林立した植毛構造を呈し、比表面積が50~300 m^2/g であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の触媒担体。
7. 前記アルミナ薄膜は、担体に対し、アルミナ量で0.1 ~15wt%の割合いであることを特徴とする請求の範囲 1 または 6 に記載の触媒担体。
8. けい素含有セラミック担体の表面に、下記の(a) ~ (e) 工程を経て得られるアルミナ薄膜を形成すること、即ち、
25 (a) 溶液含浸工程：上記担体をアルミニウム含有金属化合物の溶液中に浸漬する、
(b) 乾燥工程：上記担体を加熱乾燥する、

(c) 仮焼成工程：上記担体を300 ～500 °C以上の温度に加熱焼成することにより、アモルファスアルミナ薄膜を形成する、

(d) 熱処理工程：上記担体を100 °Cの熱水中に浸漬処理したのち乾燥する。

(e) 本焼成工程：500 ～1200°Cにて本焼成する、

5 を特徴とする触媒担体の製造方法。

9．けい素含有セラミック担体の表面に、下記の(a) ～(f) 工程を経て得られるアルミナ薄膜を形成すること、即ち、

(a) 予備処理工程：上記けい素含有セラミック担体を1000°C～1500°Cの温度に加熱してけい化物の酸化膜を形成する、

10 (b) 溶液含浸工程：上記担体をアルミニウム含有金属化合物の溶液中に浸漬する、

(c) 乾燥工程：上記担体を加熱乾燥する、

(d) 仮焼成工程：上記担体を300 ～500 °C以上の温度に加熱焼成することにより、アモルファスアルミナ薄膜を形成する、

15 (e) 熱処理工程：上記担体を100 °Cの熱水中に浸漬処理したのち乾燥する、

(f) 本焼成工程：500 ～1200°Cにて本焼成する、

を特徴とする触媒担体の製造方法。

10．前記けい素含有セラミック担体は、炭化けい素、窒化けい素の如き非酸化物系セラミックス、またはサイアロン、ムライト、コーディエライトの如き酸化物系セラミックスを含むけい化物の担体にて構成されたものであることを特徴とする請求の範囲8または9に記載の製造方法。

20

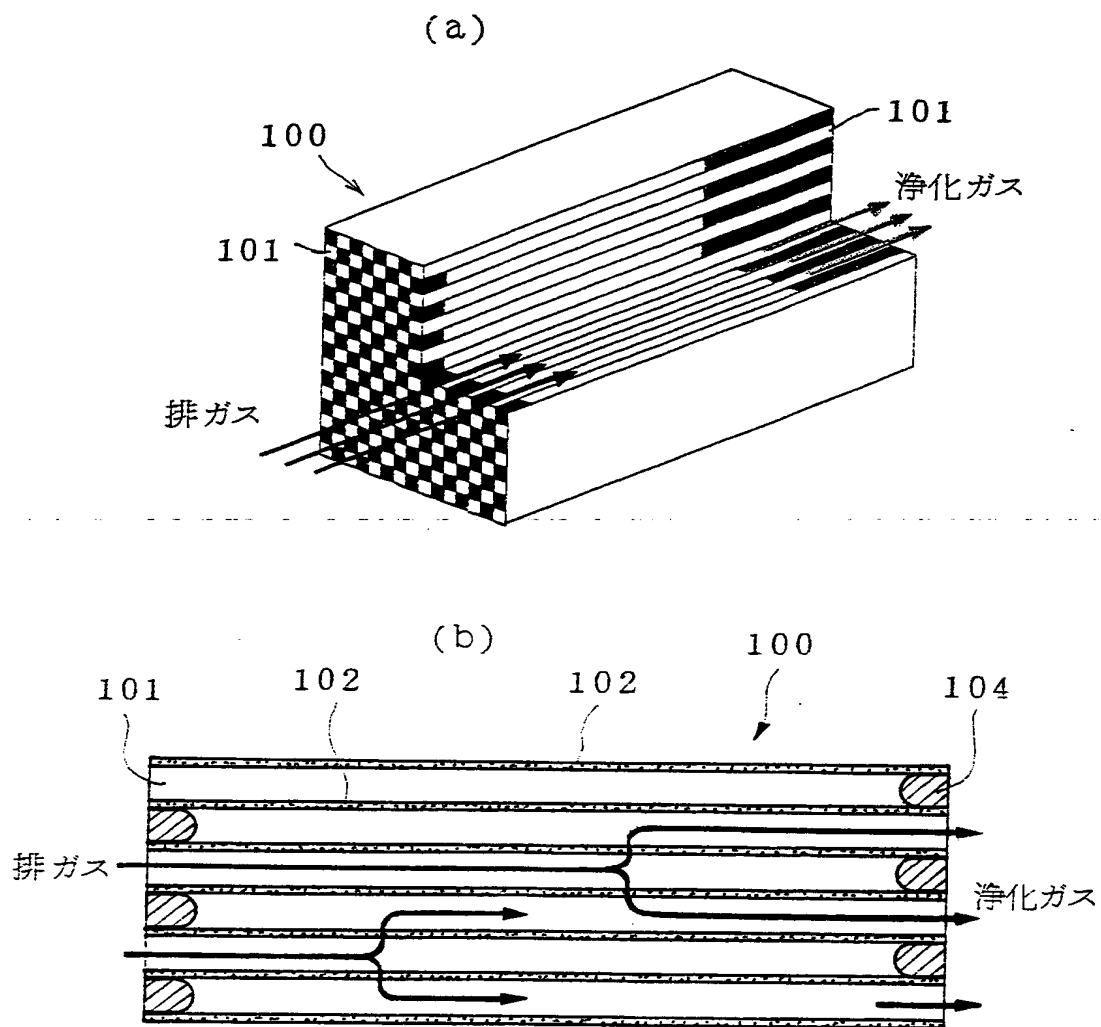
11．前記けい素含有セラミック担体は、多孔質体、ファイバー成形体あるいはペレット成形体のいずれかであることを特徴とする請求の範囲8または9に記載の製造方法。

25

12．前記けい素含有セラミック担体は、ハニカム状多孔質炭化けい素焼結体にて形成されていることを特徴とする請求の範囲8または9に記載の製造方法。

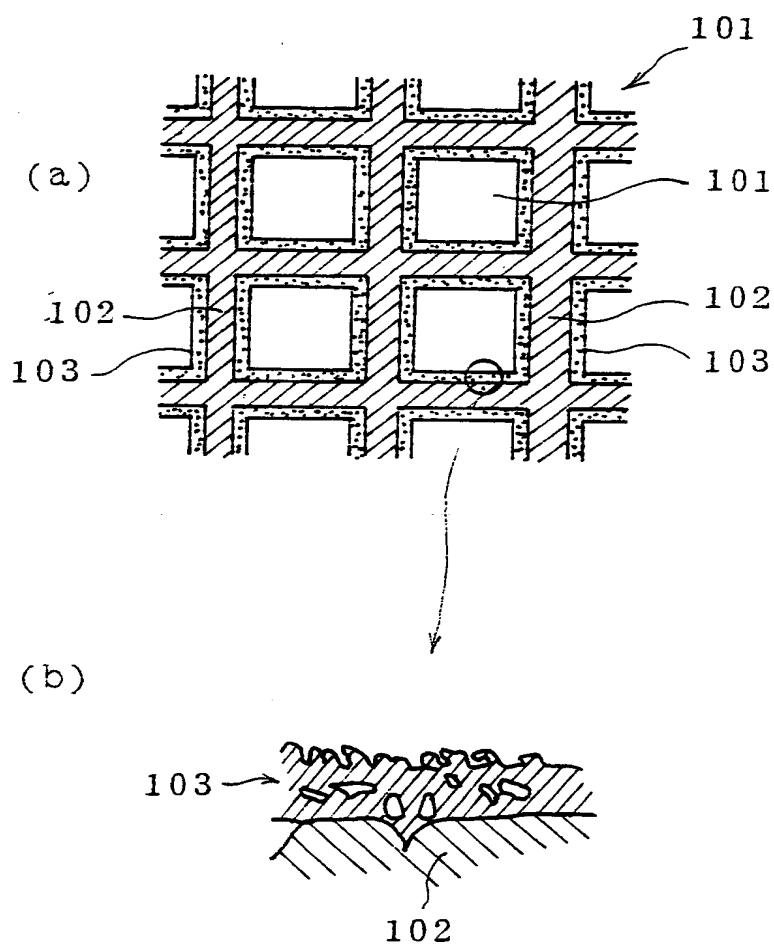
13. 前記けい素含有セラミック担体は、表面に SiO_2 層を有し、かつ担体中に占めるその SiO_2 の量が0.001 ~20wt%であることを特徴とする請求の範囲8または9に記載の製造方法。

Fig. 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

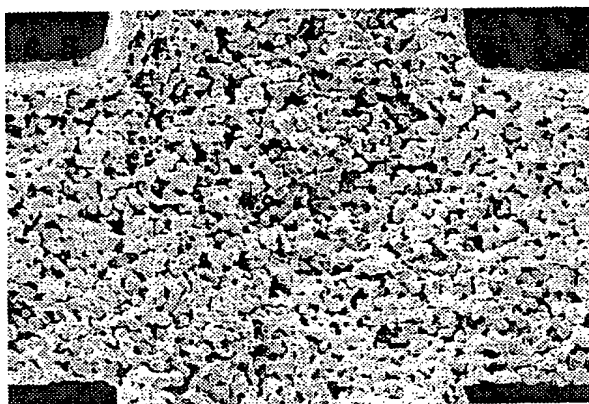
Fig. 2



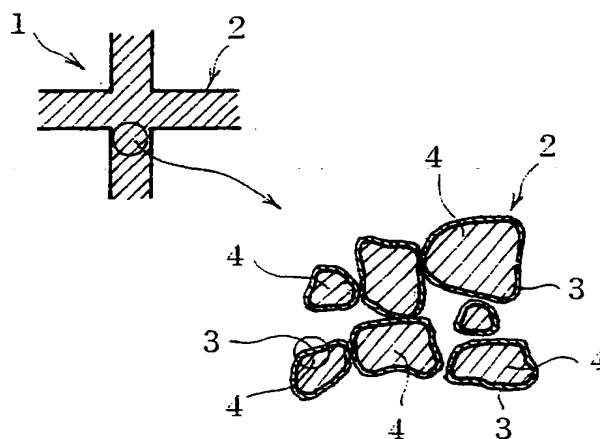
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 3

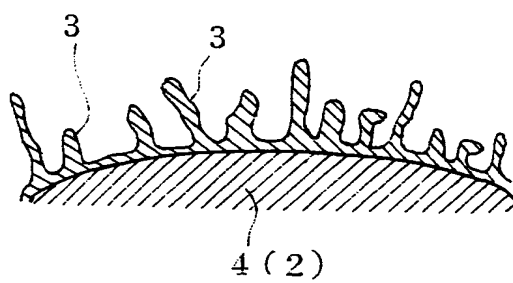
(a)



(b)

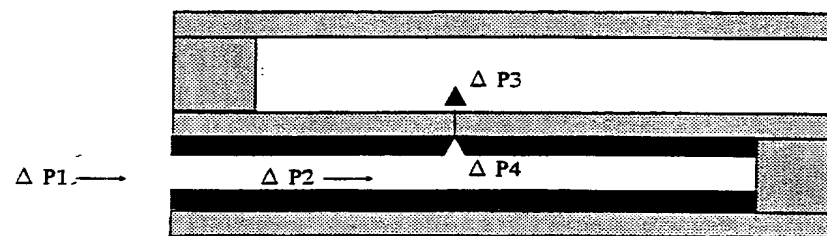


(c)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 4



$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3 + \Delta P_4 \quad (\text{式 1})$$

ΔP1: 通路の開口が狭くなることによる抵抗

ΔP2: 細管を通るときの抵抗

ΔP3: 壁を通り抜けるときの抵抗

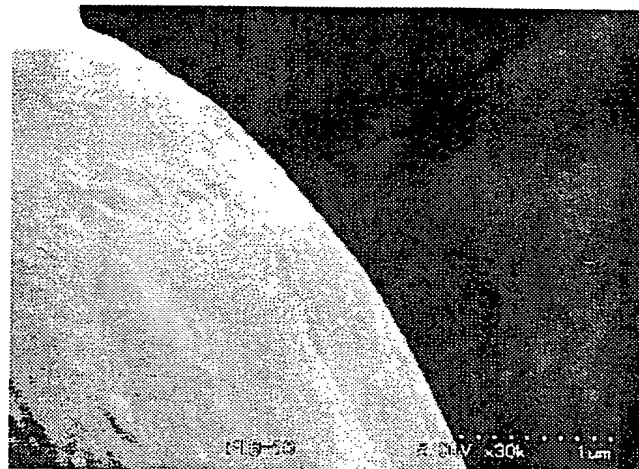
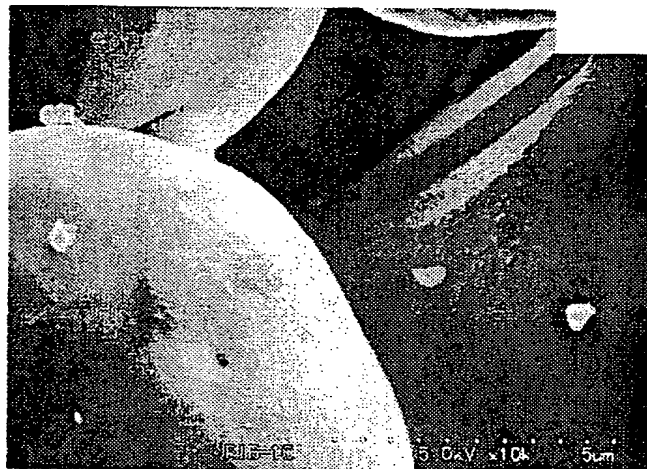
ΔP4: 堆積した PM を通り抜けるときの抵抗

THIS PAGE BLANK (USPTO)

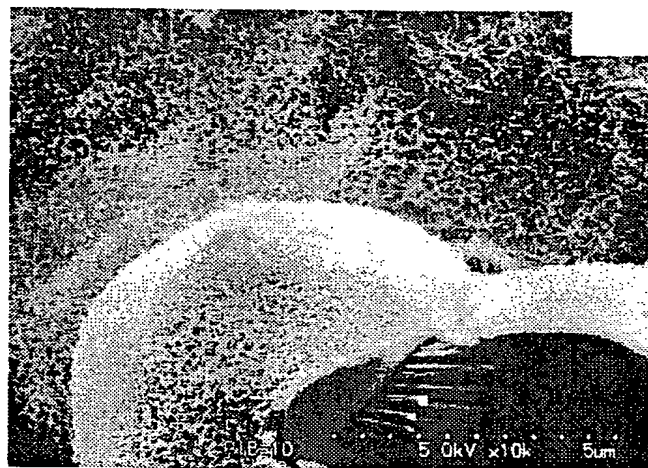
Fig. 5

<< 1000°C30h >>

薄膜なし



本発明例



(×10k)



(×30k)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 6

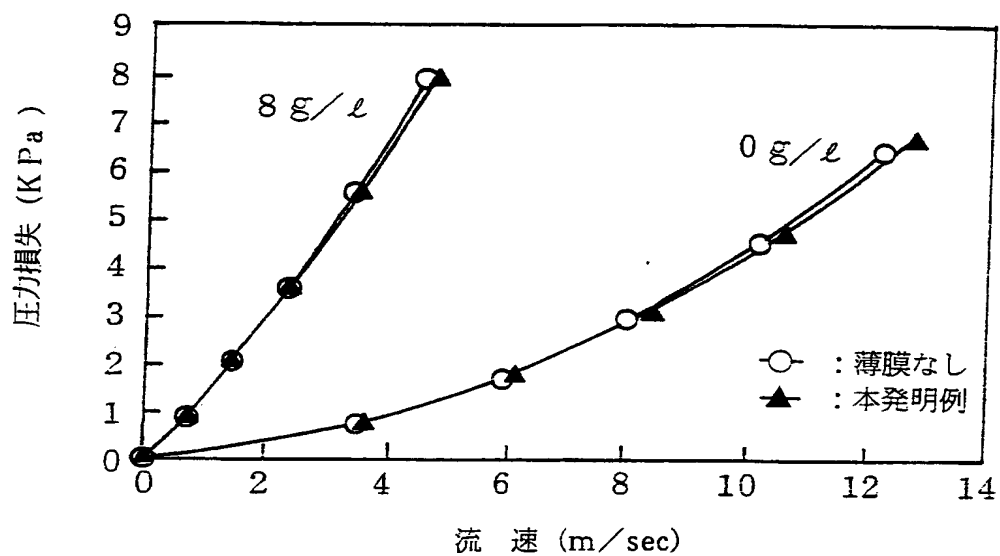
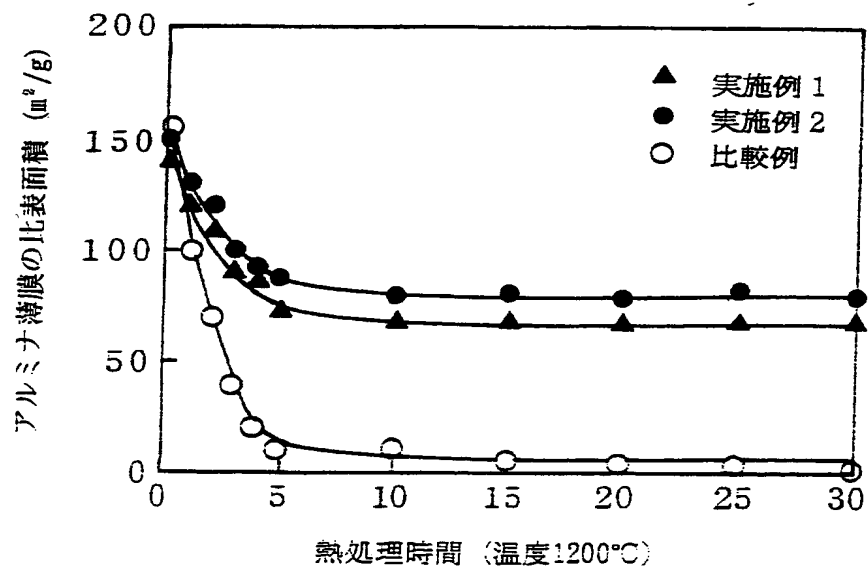


Fig. 7



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J 27/224, 32/00, B01D 53/94, C04B 41/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J 21/00-38/74, B01D 53/94, C04B 41/85

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X A | JP, 61-7860, B2 (T. OTSUKI et al.), 10 March, 1986 (10.03.86), Claims; implementation example (Family: none) | 1-5 6-13 |
| X A | JP, 57-144039, A (Nippon Soda Co., Ltd.), 06 September, 1982 (06.09.82), Claims; page 2, upper right column, lines 4 to 18; implementation examples 7, 17 (Family: none) | 1-5 6-13 |
| A | JP, 6-24636, B2 (Agency of Industrial Science and Technology, et al.), 06 April, 1994 (06.04.94), Claims; implementation example (Family: none) | 1-13 |
| X A | EP, 766993, A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 09 April, 1997 (09.04.97), Claims; page 4, Column 5, lines 13 to 17, 55 to 58; Fig. 5 & JP, 9-94434, A Claims; page 3, Column 4, line 49 to page 4, Column 5, line 4; page 4, Column 5, lines 36 to 38; Fig.5 | 1-5 6-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|---|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2000 (19.09.00)

Date of mailing of the international search report
03 October, 2000 (03.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/04084

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B 01 J 27/224, 32/00, B 01 D 53/94, C 04 B 41/85

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B 01 J 21/00-38/74, B 01 D 53/94, C 04 B 41/85

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2000年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2000年 |
| 日本国実用新案掲載公報 | 1996-2000年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X A | JP, 61-7860, B2(大月 立清, 外1名)10.3月.1986(10.03.86), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし) | 1-5 6-13 |
| X A | JP, 57-144039, A(日本曹達株式会社)6.9月.1982(06.09.82), 特許請求の範囲, 明細書第2頁右上欄第4-18行, 実施例7, 17(ファミリーなし) | 1-5 6-13 |
| A | JP, 6-24636, B2(工業技術院長, 外1名)6.4月.1994(06.04.94), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし) | 1-13 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4 G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X A | EP, 766993, A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 9. 4 月. 1997 (09. 04. 97), 特許請求の範囲, 明細書第4頁第5欄第13- 17行, 第55-58行, 図5 & JP, 9-94434, A, 特許請求の範囲, 明細 書第3頁第4欄第49行-第4頁第5欄第4行, 第4頁第5欄第36-38行, 図5 | 1-5 6-13 |

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OGAWA, Junzo
Kobikikan Ginza Bldg.
8-9, Ginza 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-0061
JAPON

| | |
|---|---|
| Date of mailing (day/month/year) 26 July 2000 (26.07.00) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference GH1213-PCT | International application No. PCT/JP00/04084 |

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

IBIDEN CO., LTD. (for all designated States except US)
OHNO, Kazushige et al (for US)

International filing date : 22 June 2000 (22.06.00)
Priority date(s) claimed : 23 June 1999 (23.06.99)
30 September 1999 (30.09.99)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 07 July 2000 (07.07.00)

List of designated Offices :

EP : AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE
National : US


ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

| | |
|---|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer:  Masashi HONDA |
| Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Telephone No. (41-22) 338.83.38 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

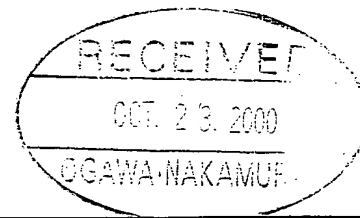
To:

OGAWA, Junzo
Kobikikan Ginza Bldg.
8-9, Ginza 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-0061
JAPON

| | |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year) 13 October 2000 (13.10.00) | |
| Applicant's or agent's file reference GH1213-PCT | IMPORTANT NOTIFICATION |
| International application No. PCT/JP00/04084 | International filing date (day/month/year) 22 June 2000 (22.06.00) |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 23 June 1999 (23.06.99) |
| Applicant IBIDEN CO., LTD. et al | |

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 23 June 1999 (23.06.99) | 11/177503 | JP | 11 Augu 2000 (11.08.00) |
| 30 Sept 1999 (30.09.99) | 11/280072 | JP | 11 Augu 2000 (11.08.00) |



The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Tessadei PAMPLIEGA *tdg*

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

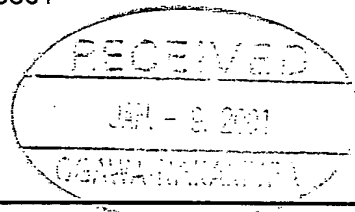
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OGAWA, Junzo
Kobikikan Ginza Bldg.
8-9, Ginza 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-0061
JAPON

| | | |
|---|---|---|
| Date of mailing (day/month/year) 28 December 2000 (28.12.00) | | |
| Applicant's or agent's file reference GH1213-PCT | | |
| IMPORTANT NOTICE | | |
| International application No. PCT/JP00/04084 | International filing date (day/month/year) 22 June 2000 (22.06.00) | Priority date (day/month/year) 23 June 1999 (23.06.99) |
| Applicant IBIDEN CO., LTD. et al | | |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
- US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 28 December 2000 (28.12.00) under No. WO 00/78451

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

| | |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38 |
|--|---|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

INFORMATION CONCERNING ELECTED
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

To:

OGAWA, Junzo
Kobikikan Ginza Bldg.
8-9, Ginza 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-0061
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

15 February 2001 (15.02.01)

Applicant's or agent's file reference

GH1213-PCT

IMPORTANT INFORMATION

International application No.

PCT/JP00/04084

International filing date (day/month/year)

22 June 2000 (22.06.00)

Priority date (day/month/year)

23 June 1999 (23.06.99)

Applicant

IBIDEN CO., LTD. et al

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

EP :AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE
National :US

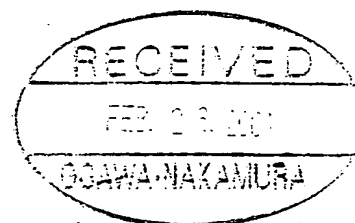
2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

None

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" **before the expiration of 30 months from the priority date** before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed **until 31 months from the priority date** for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.



The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Antonia Muller

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

| | | |
|--|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 GH1213-PCT | 今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JPO0/04084 | 国際出願日 (日.月.年) 22.06.00 | 優先日 (日.月.年) 23.06.99 |
| 国際特許分類(IPC) Int.Cl. ⁷ B01J 27/224, 32/00, B01D 53/94, C04B 41/85 | | |
| 出願人(氏名又は名称) イビデン株式会社 | | |

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 6 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☒ 国際出願の不備
- VIII ☒ 国際出願に対する意見

| | | |
|---|---|---------|
| 国際予備審査の請求書を受理した日 28.12.00 | 国際予備審査報告を作成した日 23.07.01 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官(権限のある職員) 関 美 祝 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | 4G 9045 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

1 - 13

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲

有

請求の範囲

1 - 13

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1 - 13

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1:JP 61-7860 B2(大月 立清,外1名)10.3月.1986

文献2:JP 57-144039 A(日本曹達株式会社)6.9月.1982

文献3:JP 6-24636 B2(工業技術院長,外1名)6.4月.1994

文献4:EP 766993 A2(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)9.4月.1997

文献5:JP 57-10335 A(トヨタ自動車工業株式会社)19.1月.1982

文献6:JP 6-63423 A(亀山 秀雄,外2名)8.3月.1994

請求の範囲1-5に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1-4より進歩性を有さない。

文献1には、カオリン等の無機多孔性担体に硝酸アルミニウムの水溶液を含浸させ、これを加熱分解させて担体表面及び担体細孔内に塩分解アルミナを被覆させた触媒担体が記載されている。また、実施例にはカオリンの他にSiO₂を0.03%含有する担体も記載されている。

文献2には、シリカ、粘土、ケイソウ土、ムライト等の触媒担体を、熱分解により酸化金属被膜を形成し得る有機アルミニウム化合物等の有機金属化合物溶液で処理し、次いで加熱処理して得られる触媒担体が記載されている。また、触媒担体を有機金属溶液で処理する方法として、前者を後者中に常圧下、減圧下または加圧下で浸漬させる方法が採用できることも記載されている。このような処理を施すことにより細孔内にもアルミナ被膜が形成されるものと認められる。

文献4には、シリカ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニア、ムライト等のセラミックス担体に粘土100cps以下のアルミナを流し込み、毛細管現象を利用して気孔内にアルミナを被覆した触媒担体が記載されている。

そして、文献3には、シリカを含有するセラミックス表面にシリカ被膜を形成すると、セラミックス自体と化学的に強い結合を形成するので安定性が良く、表面に形成するアルミナ等の酸化物層に対しても親和性を持つことが記載されている。従って、セラミックス担体にシリカ被膜を形成することは当業者が容易なし得ることと認められる。また、触媒担体として周知の素材や形状のうち任意のものを採用することは当業者にとって容易である。

続葉頁あり

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. 国際出願の不備

この国際出願の形式又は内容について、次の不備を発見した。

請求の範囲8工程(c)及び請求の範囲9工程(d)の「300～500℃以上の温度に加熱焼成する」は、「以上」とあるため温度範囲がどのようなものかまた何を意味するのか不明瞭である。「以上」は誤記で不必要な記載と認められる。

明細書第15頁第4行の「ミナの水和や不十分になるから」、同第6行の「膜水させて」、同第16行の「図4、図5」はそれぞれ誤記と認められる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ⅶ. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求の範囲2及び10の「炭化けい素、窒化けい素の如き非酸化物系セラミックス」、「サイアロン、ムライト、コーディエライトの如き酸化物系セラミックス」は、「如き」に含まれる物質が何であるのか不明瞭であるし、明細書には「如き」がどのようなものを意味するか具体的に示されていない。

したがって、請求の範囲2及び10は、明細書によって十分に裏付けられていない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V. 欄の続き

請求の範囲6, 7に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1-4及び新たに追加された文献5-6より進歩性を有さない。

文献5には、モノリス触媒担体に活性アルミナ粉末スラリーをコーティングした後、熱水中で養生して、乾燥、焼成することにより、モノリス担体表面に板状結晶組織のアルミナ層を形成することが記載されており、このような処理により触媒の実効表面積を大きくし得ることが記載されている。また、文献6には、触媒担体としてのステンレス基板上にアルミナ被膜を形成し、次いでベーマイト型アルミナゾル等を塗布・乾燥した後、水又は水溶液を用いて50~350℃で熱水処理することにより前記基材の表面を擬ベーマイト化された多孔質表面とし、更に400℃以上で焼成してγ-アルミナの多孔質表面とすることが記載されており、耐熱性及び強度にすぐれた触媒担体を得られることが記載されている。

そして、触媒担体の表面積を大きくすること、耐熱性及び強度に優れてたものを得ることは当業者間に共通の技術課題と認められる。してみると、文献1-3に記載の触媒担体に、更に文献4, 5に記載のような熱水処理を施し表面を改善したものを得ることは、当業者が容易に想到し得ることと認められ、このような処理を施した触媒担体は、請求の範囲6に記載された形状を呈する蓋然性が高いものと認められる。また、表面のアルミナ層を形成するに必要な量も所期の目的を達成すべく当業者が必要に応じ決定し得る事項と認められる。

請求の範囲8-13に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1-4及び新たに追加された文献5-6より進歩性を有さない。

上述のように、アルミニウム含有化合物に浸漬することによりセラミックスの細孔内にアルミナを被覆すること、その後熱水処理して表面を改善することは当業者が容易に想到し得ることと認められる。そして、その際、乾燥や焼成を行うこと、及びその熱処理温度等の条件は、必要とする触媒担体の表面積・強度等を考慮して当業者が実験により決定し得ることと認められる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|--|---|---|
| Applicant's or agent's file reference GH1213-PCT | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/JP00/04084 | International filing date (day/month/year) 22 June 2000 (22.06.00) | Priority date (day/month/year) 23 June 1999 (23.06.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 27/224, 32/00, B01D 53/94, C04B 41/85 | | |
| Applicant IBIDEN CO., LTD. | | |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

RECEIVED
MAR 20 2002
TC 170

| | |
|---|--|
| Date of submission of the demand 28 December 2000 (28.12.00) | Date of completion of this report 23 July 2001 (23.07.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04084

1. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/04084

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-13 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 1-13 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-13 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 61-7860, B2 (T. Otsuki, one other), 10 March 1986

Document 2: JP, 57-144039, A (Nippon Soda Co., Ltd.), 6 September 1982

Document 3: JP, 6-24636, B2 (Agency of Industrial Science and Technology, one other), 6 April 1994

Document 4: EP, 766993, A2 (Toyota Motor Corp.), 9 April 1997

Document 5: JP, 57-10335, A (Toyota Motor Corp.), 19 January 1982

Document 6: JP, 6-63423, A (Hideo Kameyama, two others), 8 March 1994

The invention described in Claims 1 to 5 does not involve an inventive step in the light of Documents 1 to 4 cited in the international search report.

Document 1 discloses a catalyst carrier formed by impregnating a porous inorganic carrier such as kaolin with an aqueous solution of aluminum nitrate and subjecting the obtained composition to thermal decomposition, thereby coating the surface of the carrier and the inside of the carrier pores with a salt-decomposed alumina. Moreover, the embodiments also disclose carriers

THIS PAGE BLANK (USPTO)

which contain 0.03% SiO₂ in addition to kaolin.

Document 2 discloses a catalyst carrier obtained by treating a catalyst carrier such as silica, clay, diatomaceous earth, or mullite with a solution of an organic aluminum compound or other organic metallic compound which can form an oxidized metallic film through thermal decomposition, and then applying a heat treatment to the carrier. Moreover, Document 2 also discloses the possibility of using a treatment method wherein a catalyst carrier is immersed in an organic metallic solution at atmospheric pressure, under reduced pressure, or under added pressure. An alumina film is also formed inside pores upon application of this type of treatment method.

Document 4 discloses a catalyst carrier formed by flushing a ceramic carrier such as silica, silica-alumina, silica-titania, silica-zirconia, or mullite with an alumina having a viscosity of not greater than 100 cps, and using capillarity to form an alumina coating inside the carrier pores.

Furthermore, Document 3 discloses the formation of a strong, highly stable chemical bond between a ceramic surface and a silica film coating when the silica film is formed on a ceramic surface containing a silica, and also indicates a strong affinity between the silica film coating and an alumina oxide layer or other oxide layer formed on the surface. Therefore, a person skilled in the art could easily accomplish the formation of a silica film on a ceramic carrier. Moreover, a person skilled in the art could easily adopt a given option from among well-known materials or compositions as a catalyst carrier.

The invention described in Claims 6 and 7 does not

THIS PAGE BLANK (USPTO)

involve an inventive step in the light of Documents 1 to 4 cited in the international search report and newly added Documents 5 and 6.

Document 5 discloses the formation of an alumina layer having a plate-crystal structure on a monolithic carrier surface by coating a monolithic catalyst carrier with an activated alumina powder slurry, curing it in hot water, then drying and firing it. Document 5 also discloses the obtaining of a larger catalytically effective surface area through this type of treatment. Moreover, Document 6 discloses the formation of an alumina film on a stainless steel substrate as a catalyst carrier, after which a substance such as a boehmite-type alumina sol is sprayed on and dried, and then a hot water treatment is applied using water or an aqueous solution at 50-350°C to form a pseudo-boehmite porous surface on the surface of the aforementioned substrate, after which the treated substrate is further baked at 400°C or higher to form a porous γ -alumina surface, thereby obtaining a catalyst carrier having good heat resistance and strength.

Increasing the surface area of a catalyst carrier and obtaining a carrier with good heat resistance and strength are common technical problems for persons skilled in the art. A person skilled in the art could easily conceive of obtaining a catalyst carrier with an improved surface by applying a hot water treatment such as that disclosed in Documents 4 and 5 to the catalyst carrier disclosed in Documents 1 to 3, and catalyst carrier given this type of treatment is highly likely to exhibit the shape described in Claim 6. Moreover, the necessary amount of alumina for forming an alumina layer on the carrier surface is a feature fittingly determined by a person skilled in the art according to the intended purpose of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the invention.

The invention described in Claims 8 to 13 does not involve an inventive step in the light of Documents 1 to 4 cited in the international search report and newly added Documents 5 and 6.

As stated above, a person skilled in the art could easily conceive of coating the inside of ceramic pores with an alumina through immersion in compounds containing aluminum, and thereafter improving the surface with a hot water treatment. Furthermore, in such a case, conditions such as further drying or baking and the temperature of the heat treatment are features which a person skilled in the art could experimentally determine in consideration of the required surface area or strength of the catalyst carrier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The term "not less than" in "bake at a temperature of not less than 300-500°C" in Claim 8, process (c), and Claim 9, process (d), is unclear as to what temperature range is indicated and as to meaning. The term "not less than" is a typographical error and an unnecessary description.

The statements "because the mina suiwa ya is insufficient," on page 15 of the description, line 4; "causing makusui" on the same page, line 6; and "Fig. 4, Fig. 5" on the same page, line 16, are all typographical errors.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/04084

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

It is unclear what substances are included in the "such as" of "non-oxide-type ceramics such as silicon carbide and silicon nitride" and "oxide-type ceramics such as sialon, mullite, and cordierite" in Claims 2 and 10, and no concrete explanation as to what substances "such as" describes is given in the description.

Therefore, Claims 2 and 10 are insufficiently supported by the description.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J 27/224, 32/00, B01D 53/94, C04B 41/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J 21/00-38/74, B01D 53/94, C04B 41/85

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X A | JP, 61-7860, B2 (T. OTSUKI et al.), 10 March, 1986 (10.03.86), Claims; implementation example (Family: none) | 1-5 6-13 |
| X A | JP, 57-144039, A (Nippon Soda Co., Ltd.), 06 September, 1982 (06.09.82), Claims; page 2, upper right column, lines 4 to 18; implementation examples 7, 17 (Family: none) | 1-5 6-13 |
| A | JP, 6-24636, B2 (Agency of Industrial Science and Technology, et al.), 06 April, 1994 (06.04.94), Claims; implementation example (Family: none) | 1-13 |
| X A | EP, 766993, A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 09 April, 1997 (09.04.97), Claims; page 4, Column 5, lines 13 to 17, 55 to 58; Fig. 5 & JP, 9-94434, A Claims; page 3, Column 4, line 49 to page 4, Column 5, line 4; page 4, Column 5, lines 36 to 38; Fig.5 | 1-5 6-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2000 (19.09.00)

Date of mailing of the international search report
03 October, 2000 (03.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/04084

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 27/224, 32/00, B01D 53/94, C04B 41/85

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, B01D 53/94, C04B 41/85

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2000年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2000年 |
| 日本国実用新案掲載公報 | 1996-2000年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X A | JP, 61-7860, B2(大月 立清, 外1名)10.3月.1986(10.03.8 6), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし) | 1-5 6-13 |
| X A | JP, 57-144039, A(日本曹達株式会社)6.9月.1982(06.09.8 2), 特許請求の範囲, 明細書第2頁右上欄第4-18行, 実施例7, 17(フ ァミリーなし) | 1-5 6-13 |
| A | JP, 6-24636, B2(工業技術院長, 外1名)6.4月.1994(06.04.9 4), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし) | 1-13 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X A | EP, 766993, A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 9.4 月. 1997 (09.04.97), 特許請求の範囲, 明細書第4頁第5欄第13- 17行, 第55-58行, 図5 & JP, 9-94434, A, 特許請求の範囲, 明細 書第3頁第4欄第49行-第4頁第5欄第4行, 第4頁第5欄第36-38行, 図5 | 1-5 6-13 |

E P

US

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則 43、44〕

| | | |
|------------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 GH1213-PCT | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記 5 を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JP00/04084 | 国際出願日 (日.月.年) 22.06.00 | 優先日 (日.月.年) 23.06.99 |
| 出願人 (氏名又は名称) イビデン株式会社 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (P C T 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 27/224, 32/00, B01D 53/94, C04B 41/85

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, B01D 53/94, C04B 41/85

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2000年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2000年 |
| 日本国実用新案掲載公報 | 1996-2000年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X A | JP, 61-7860, B2(大月 立清, 外1名)10.3月.1986(10.03.86), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし) | 1-5 6-13 |
| X A | JP, 57-144039, A(日本曹達株式会社)6.9月.1982(06.09.82), 特許請求の範囲, 明細書第2頁右上欄第4-18行, 実施例7, 17(ファミリーなし) | 1-5 6-13 |
| A | JP, 6-24636, B2(工業技術院長, 外1名)6.4月.1994(06.04.94), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし) | 1-13 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X A | EP, 766993, A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 9. 4 月. 1997 (09. 04. 97), 特許請求の範囲, 明細書第4頁第5欄第13- 17行, 第55-58行, 図5 & JP, 9-94434, A, 特許請求の範囲, 明細 書第3頁第4欄第49行-第4頁第5欄第4行, 第4頁第5欄第36-38行, 図5 | 1-5 6-13 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)